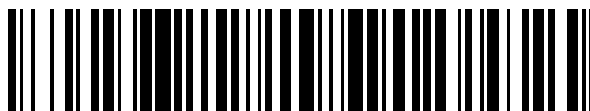


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 861**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2015** **PCT/EP2015/053087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15124504**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2015** **E 15706720 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019** **EP 3107948**

54 Título: **Procedimiento para la modificación de isocianato con el uso de sales de amonio espirocíclicas como catalizador**

30 Prioridad:

18.02.2014 EP 14155525

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.05.2019

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

RICHTER, FRANK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 712 861 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la modificación de isocianato con el uso de sales de amonio espirocíclicas como catalizador

La invención se refiere a un procedimiento para la modificación de isocianatos, en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador, así como al uso de un catalizador de este tipo.

La oligo- o polimerización de isocianatos en particular con la formación de mezclas oligoméricas de alto peso molecular con estructuras de urediona ("dímero"), isocianurato ("trímero") y/o iminooxadiazindiona ("trímero asimétrico") en la estructura molecular, en este caso denominada en resumen modificación de isocianato, es conocida desde hace tiempo. Si los poliisocianatos modificados contienen grupos NCO libres, que puede haberse desactivado temporalmente dado el caso también con agentes de bloqueo, estos son materiales de partida extraordinariamente valiosos para la preparación de una pluralidad de plásticos de poliuretano y agentes de recubrimiento.

Se han establecido una serie de procedimientos técnicos para la modificación de isocianato, haciéndose reaccionar por regla general el isocianato que va a modificarse, en la mayoría de los casos un diisocianato, mediante adición de catalizadores y haciéndose estos a continuación inefectivos (desactivándose), cuando se ha alcanzado el grado de conversión deseado del isocianato que va a modificarse, mediante medidas adecuadas y separándose el poliisocianato obtenido por regla general del monómero sin reaccionar. Una compilación de estos procedimientos del estado de la técnica se encuentra en H. J. Laas et al., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes.

Como catalizadores de modificación han dado buen resultado bases neutras y compuestos de estructura iónica. Estos últimos pueden emplearse en la mayoría de los casos en una cantidad muy pequeña y llevan extraordinariamente rápido al resultado deseado. En el caso de las bases neutras esto no siempre depende así del monómero que va a reaccionar y base neutra usada, no obstante es prácticamente imposible deducir relaciones de estructura, acción o actividad (véase Chem. Eur. J. 2009, 15, 5200 5202).

La posibilidad de usar de usar como catión para el anión catalíticamente activo frente a isocianatos tal como hidróxido, alcanoato, alcoxilato, etc. también tetraorganilamonio o -fosfonio, es conocida en general, si bien por regla general no se destaca explícitamente como especialmente preferente, véase: H. J. Laas et al., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes.

Además, el uso de fluoruros y hidrogenopolifluoruros, estos últimos son aductos estables de HF en compuestos que contienen iones fluoruro, opcionalmente también en forma de sus sales de amonio o fosfonio, es conocido, entre otros, para la modificación de isocianato por los documentos EP 962 455 A1, EP 962 454 A1, EP 896 009 A1, EP 798 299 A1, EP 447 074 A1, EP 379 914 A1, EP 339 396 A1, EP 315 692 A1, EP 295 926 A1 así como EP 235 388 A1.

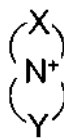
No obstante, los (hidrogenopoli)fluoruros de tetraorganilamonio y -fosfonio del estado de la técnica en la realización de la reacción de modificación presentan con frecuencia la desventaja de que en el caso de su uso, la reacción en ocasiones solo puede mantenerse mediante dosificación de catalizador continua, es decir, que la descomposición del catalizador en el medio de isocianato transcurre con una velocidad técnicamente inaceptable en comparación con la reacción de modificación.

A esto hay que añadir que en el caso del uso de (hidrogeno)polifluoruros de tetraorganilamonio, en ocasiones, puede observarse una evolución de reacción atípica que lleva a productos con un porcentaje de grupos iminooxadiazindiona claramente menor que en el caso de la evolución regular de la tasa de producción de calor (véase el documento EP 962 455 A1). Esta desventaja se eliminó según la enseñanza del documento EP 962 455 A1 mediante el uso de sales de fosfonio, no obstante estos últimos, en particular a mayores temperaturas de reacción, presentan la tendencia a la descomposición inaceptablemente elevada, mencionada anteriormente, pudiendo tener los productos de descomposición una influencia desventajosa sobre la estabilidad del proceso y del producto.

El documento EP 2 415 795 A1 describe (hidrogenopoli)fluoruros de tetraorganilfosfonio muy estables que no presentan estas desventajas, no obstante no se encuentran comercialmente disponibles y solo pueden prepararse de manera costosa.

La invención se basaba en el objetivo de proporcionar un procedimiento mejorado para la modificación de isocianato, en el que se emplean compuestos fácilmente accesibles comercialmente o que pueden prepararse fácilmente a partir de eductos económicos como catalizadores, que presentan una alta actividad catalítica y selectividad con, al mismo tiempo, una buena estabilidad de catalizador.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la modificación de isocianatos, en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador, caracterizándose el procedimiento por que el catalizador comprende al menos una sal de amonio espirocíclica con un catión de fórmula I como catalizadores para la modificación de isocianato,



(Fórmula I),

en donde los sustituyentes N-terminales X e Y representan cadenas de alquileo C_2-C_{20} iguales o distintas, sustituidas o no sustituidas, interrumpidas dado el caso por heteroátomos (O, N, S) así como anillos aromáticos.

- 5 Compuestos de este tipo de estructura se encuentran accesibles de manera sencilla según métodos conocidos de la bibliografía (por ejemplo el documento US 2007/0049750 y bibliografía citada en el mismo) por ejemplo mediante reacción de aminas cíclicas secundarias con dihaloalcanos sustituidos de manera adecuada, dado el caso en presencia de un captador de halohidrógeno, y posterior intercambio aniónico.

- 10 De acuerdo con la invención, X e Y en la fórmula I, independientemente entre sí, pueden representar dado el caso grupos alquileo sustituidos, prefiriéndose cadenas de alquileo C_4-C_6 en particular en ambos anillos centrados en N. Las cadenas de alquileo C_4-C_6 tienen a este respecto preferentemente una estructura lineal. Estas se encuentran accesibles por ejemplo de manera sencilla mediante reacción de pirrolidinas, piperidinas y azepanos dado el caso sustituidos (1 H-hexahidrozepinas) con 1,4-dihalobutano, 1,5-dihalopentano o 1,6-dihalhexano así como sus derivados C-sustituidos, representando halógeno Cl, Br y I, preferentemente Cl.

- 15 Además se encuentran accesibles por ejemplo mediante reacción análoga de oxazolidinas, isoxazolidinas, oxazinanos, morfolinas y oxazepanos dado el caso C-sustituidos así como los análogos de los N-O-heterociclos mencionados anteriormente, que contienen S en lugar de O, además imidazolidinas, pirazolidinas, piperazinas y compuestos estructuralmente relacionados con dihaloalcanos mencionados anteriormente también representantes, que presentan en uno de los segmentos X o Y de fórmula general I cadenas de C interrumpidas por heteroátomos.

- 20 En el caso de las especies que contienen 2 o más átomos de nitrógeno existe además la posibilidad de generar mediante la variación correspondiente de las condiciones de reacción también sales con catión de carga dos o más o mediante sustitución previa adecuada del o de los átomos de N llegar a cationes con una sola carga positiva de fórmula I en los que uno o varios sustituyente(s) alquilo exocíclico(s) se encuentra(n) en el o los átomo(s) de N de triple enlace del anillo X o Y.

- 25 Naturalmente, también mediante la elección adecuada del agente de alquilación puede proporcionarse una variación estructural en el segmento de anillo X o Y, a modo de ejemplo se mencionan reacciones de bis(2-haloetil) éteres con las aminas cíclicas, secundarias mencionadas anteriormente.

- Ejemplos de tales síntesis se describen por ejemplo en el documento US 2007/0049750 A1, cuyo contenido se admite como válido por la presente en su totalidad en la presente solicitud, en particular con respecto a los párrafos [0015] a [0039] de este documento.

- 30 Como aniones, en los compuestos de fórmula I pueden emplearse en principio todas las especies, en particular aquellas, que son conocidas como catalíticamente activas frente a isocianatos, tales como por ejemplo hidróxido, alcianoato, carboxilato, heterociclos con al menos un átomo de nitrógeno con carga negativa en el anillo tal como azolato, imidazolato, triazolato, tetrazolato, fluoruro, hidrogenodifluoruro y polifluoruros superiores (aductos de más de un equivalente de HF en compuestos que contienen iones fluoruro), llevando los fluoruros, hidrogenodifluoruros y polifluoruros superiores de acuerdo con la invención a productos con alto contenido en grupos iminoxadiazindiona.

- 35 Los catalizadores de acuerdo con la invención pueden usarse individualmente o en cualquier mezcla entre sí.

- Con el procedimiento de modificación de acuerdo con la invención puede accederse de manera sencilla a una pluralidad de poliisocianatos de alta calidad y por lo tanto muy valiosos para el sector del poliuretano. En función del (di)isocianato de partida usado y las condiciones de reacción, en el procedimiento de acuerdo con la invención se generan poliisocianatos del denominado tipo de trímero de isocianato (es decir, que contienen estructuras de isocianurato y/o iminoxadiazindiona) con bajo porcentaje de grupos uretdiona ("dímeros de isocianato"). En el caso de temperatura de reacción creciente, el porcentaje de este último aumenta en los productos de procedimiento por regla general, no obstante, este efecto es mucho menos pronunciado que en el caso del uso de sales de fosfonio con anión idéntico.

- 45 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede estar previsto adicionalmente que la oligomerización se lleve a cabo en presencia de un disolvente y/o aditivo.

- Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse en principio todos los mono-, di- o poliisocianatos monoméricos conocidos del estado de la técnica individualmente o en cualquier mezcla entre sí. A modo de ejemplo se mencionan: hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 3(4)-isocianatometil-

1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), 2,4- así como 2,6-toluidendiisocianato (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) así como productos polinucleares, que se encuentran accesibles mediante policondensación de formaldehído-anilina y posterior conversión de las (poli)aminas resultantes en los (poli)isocianatos correspondientes (polímero-MDI).

Se prefieren diisocianatos alifáticos monoméricos, es decir, diisocianatos en los que ambos grupos NCO están unidos a un átomo de carbono con hibridación sp^3 . Se prefieren especialmente hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI).

Para la presente invención pueden emplearse todos los isocianatos mencionados anteriormente, independientemente de según qué procedimiento se han preparado, es decir, si se generaron por ejemplo con o sin el uso de fosgeno.

La cantidad del catalizador que va a emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención depende en primer lugar del isocianato usado y de la velocidad de reacción pretendida y es preferentemente del 0,001 al 5 % en moles, con respecto a la suma de las cantidades de sustancia del isocianato monomérico empleado y del catalizador. Además, preferentemente se emplea del 0,002 al 2 % en moles de catalizador.

El catalizador, en el procedimiento de acuerdo con la invención, puede emplearse sin diluir o disuelto en disolventes. Como disolvente se tienen en cuenta a este respecto todos los compuestos que no reaccionan con el catalizador y pueden disolverlo en una medida suficiente, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres así como éteres. Preferentemente se usan alcoholes.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar en el intervalo de temperatura de 0 °C a + 250 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 150 °C e interrumpirse a cualquier grado de conversión, preferentemente después de que ha reaccionado del 5 al 80 %, de manera especialmente preferente del 10 al 60 %, del isocianato monomérico empleado.

Para la desactivación del catalizador se ofrece en principio una serie completa de métodos prescritos del estado de la técnica, tal como por ejemplo la adición (de cantidades sub- o superestequiométricas) de ácidos fuertes o derivados de ácido (por ejemplo cloruro de benzoilo, ésteres ácidos de ácidos que contienen fósforo o azufre, estos ácidos en sí, etc., sin embargo no HF), unión por adsorción del catalizador y posterior separación mediante filtración y otros métodos conocidos por el experto en la materia.

En contraposición a la catálisis por sales de amonio en las que el átomo de nitrógeno que porta la carga no es parte de un sistema de anillo espirocíclico, en el caso del uso de los catalizadores de acuerdo con la invención, con aniones fluoruro u oligo/polifluoruro, sorprendentemente, no se observa ninguna anomalía en la tasa de producción de calor y siempre una evolución de reacción uniforme lleva a productos de alta calidad con contenido en grupos iminoxadiazindiona óptimo para las condiciones de reacción respectivas.

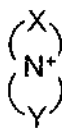
Muy en general, los catalizadores de acuerdo con la invención, independientemente del anión que es responsable de la actividad catalítica y selectividad, son esencialmente más estables que los derivados conocidos de la bibliografía del estado de la técnica.

Según una forma de realización particular, que trabaja de manera continua, del procedimiento de acuerdo con la invención, la oligomerización puede efectuarse en un reactor tubular.

Los productos o mezclas de productos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención representan por consiguiente materiales de partida de uso múltiple para la preparación de plástico(s) dado el caso espumado(s) así como lacas, agentes de recubrimiento, adhesivos y áridos. En particular para la preparación de lacas de poliuretano de uno y dos componentes dispersables en agua son adecuados dado el caso en forma bloqueada con NCO, debido a su viscosidad en disolución así como en fundido reducida en comparación con productos (principalmente) a base de isocianurato-poliisocianato con, por lo demás, un perfil de propiedades igual de alto o mejorado. De este modo, los productos de procedimiento de acuerdo con la invención a base de HDI son también en alta dilución en disolventes de laca, más estables frente a la aparición de floculaciones o turbiedades, que los productos correspondientes del estado de la técnica.

Los productos de procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse como tal o junto con otros derivados de isocianato del estado de la técnica, tales como por ejemplo poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, isocianurato y/o uretano, cuyos grupos NCO libres se desactivaron dado el caso con agentes de bloqueado.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de una sal de amonio espirocíclica con un catión de fórmula I,



(Fórmula I),

en donde los sustituyentes N-terminales X e Y representan cadenas de alquileo C_2-C_{20} iguales o distintas, sustituidas o no sustituidas, interrumpidas dado el caso por heteroátomos (O, N, S) así como anillos aromáticos, como catalizadores para la oligomerización de isocianatos orgánicos monoméricos con una funcionalidad NCO > 1.

La presente invención se explica en detalle a continuación por medio de ejemplos y ejemplos comparativos, sin limitarla a los mismos.

Ejemplos:

Todos los datos de porcentaje, a menos que se indique lo contrario, se entienden como porcentaje en peso.

Los datos de % en moles se determinaron por espectroscopía de RMN y se refieren siempre y cuando no se muestre lo contrario, a la suma de los productos secundarios de NCO. Las mediciones tuvieron lugar en los aparatos DPX 400 o DRX 700 de la empresa Bruker en muestras a aproximadamente el 5 % (RMN de 1H) o aproximadamente 50 % (RMN de ^{13}C) en C_6D_6 anhidro a una frecuencia de 400 o 700 MHz (RMN de 1H) o 100 o 176 MHz (RMN de ^{13}C). Como referencia para la escala de ppm se emplearon pequeñas cantidades de tetrametilsilano en el disolvente con 0 ppm de desplazamiento químico de RMN de 1H . Como alternativa se empleó como referencia la señal del C_6D_5H contenido en el disolvente: 7,15 ppm de desplazamiento químico de RMN de 1H , 128,02 ppm de desplazamiento químico de RMN de ^{13}C . Los datos para el desplazamiento químico de los compuestos en cuestión se extrajeron de la bibliografía (véase D. Wendisch, H. Reiff y D. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 y bibliografía citada en el mismo así como el documento EP-A 896 009).

Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23 °C con el viscosímetro VT 550 de la empresa Haake. Mediante mediciones a diferentes velocidades de cizalladura se garantizó que el comportamiento de flujo de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención descritas tal como también el de los productos comparativos corresponde a fluidos newtonianos ideales. El dato de la velocidad de cizalladura puede por lo tanto suprimirse.

La determinación de los contenidos en monómero residual tuvo lugar por cromatografía de gases.

Todas las reacciones se llevaron a cabo, si no se indica lo contrario, bajo una atmósfera de nitrógeno.

Los diisocianatos usados son productos de Bayer MaterialScience AG, D-51368 Leverkusen, todos los demás productos químicos comercialmente accesibles se reciben de la empresa Aldrich, D-82018 Taufkirchen.

Los catalizadores no comercialmente disponibles se obtuvieron según métodos conocidos de la bibliografía, tal como se describe en el documento US 2007/0049750 y la bibliografía citada en el mismo.

Ejemplo 1 Producción de catalizador

Sales de 5-azonia-espiro[4.5]decano

Se dispusieron 85,2 g (1 mol) de piperidina, 127,0 g (1 mol) de 1,4-diclorobutano y 138,21 g (1 mol) de carbonato de potasio en 700 ml de 2-propanol y se calentó 12 h a reflujo. La mezcla de reacción obtenida se filtró después de enfriar, el residuo del filtro se lavó tres veces con aproximadamente 100 ml de 2-propanol caliente y los filtrados reunidos se concentraron hasta aproximadamente 650 g. A en cada caso aproximadamente 100 g de esta solución (contenido en cloruro determinado por argentometría: 5,3 %) se añadieron

- a) aproximadamente 50 g de una solución saturada de hidróxido de potasio en metanol,
- b) aproximadamente 250 g de una solución saturada de fluoruro de potasio en metanol,
- c) aproximadamente 70 g de una solución saturada de acetato de potasio en metanol o
- d) aproximadamente 120 g de una solución al 20 % de pivalato de potasio en metanol

gota a gota a temperatura ambiente, se agitó durante 24 h y se filtró. El residuo del filtro se lavó tres veces con aproximadamente 50 ml de 2-propanol, concentrándose después de cada lavado a vacío a temperatura ambiente hasta aproximadamente 1/3 del volumen de partida, para retirar en su mayor parte el metanol y precipitar los restos de sales inorgánicas. A continuación se filtró de nuevo y se lavó con en cada caso aproximadamente 10 ml de 2-propanol y se concentró tal como anteriormente. Los filtrados reunidos se concentraron por último a vacío hasta aproximadamente 80 (b) o aproximadamente 160 g (a, c y d) y se analizaron.

- a) Contenido en OH (por titulación frente a HCl 0,1 N, indicador fenolftaleína): 1,5 %

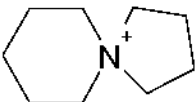
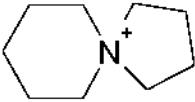
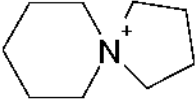
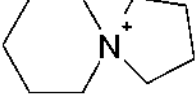
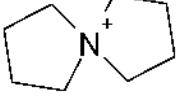
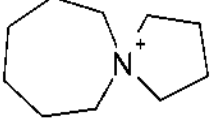
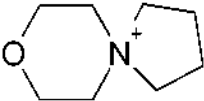
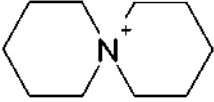
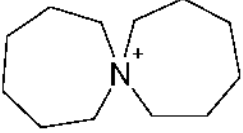
b) Contenido en F (electrodo sensible a iones): 3,7 %.

c) Contenido en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ (por titulación frente a HCl 0,1 N, indicador azul de bromofenol): 5,4 %

d) Contenido en $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}$ (por titulación frente a HCl 0,1 N, indicador azul de bromofenol): 9,3 %.

Se mezcló solución de catalizador 1b a continuación con 3 g de HF anhidro para la conversión en el difluoruro (solución de catalizador 1e). Se obtuvieron otros catalizadores según un procedimiento análogo a partir de la amina cíclica secundaria respectiva y el alfa-omega-dicloroalcano correspondiente. A continuación se determinó la concentración de catalizador óptima para la trimerización de HDI en ensayos previos orientativos a 60 °C (véase el ejemplo 2) y la concentración de la solución de catalizador se ajustó mediante dilución 2-propanol de modo que no pudo observarse ninguna o solo poca formación de partículas de gel con la adición de la solución de catalizador al HDI. Una visión general de esto se encuentra en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Catión	Anión	Disolvente	Concentración [%]
1a		OH^-	2-PrOH	1
1c		$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	2-PrOH	5
1d		$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}^-$	2-PrOH	10
1e		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	30
2		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	30
3		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	30
4		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	5
5		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	25
6		$[\text{HF}_2]^-$	2-PrOH	20

Ejemplo 2

En un recipiente rectificado plano de doble pared, atemperado por un circuito externo a la temperatura de inicio deseada en cada caso con agitador, refrigerador de reflujo conectado a una instalación de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro, se dispusieron 1000 g de HDI y mediante agitación durante una hora a vacío (< 1 mbar) se liberó de los gases disueltos. Después de airear con nitrógeno se dosificó la cantidad de catalizador indicada en la Tabla 2 de modo que no se superó la temperatura máxima indicada en la Tabla 2. Después de que hubiera reaccionado aproximadamente 1 mol de grupos NCO, indicado por alcanzar un índice de refracción ' (medido a 20 °C; n_D^{20}) entre 1,4600 y 1,4620, se desactivó el catalizador mediante adición de una cantidad equivalente al catalizador de la solución de detención indicada en la Tabla 2, se agitó posteriormente durante 30 min más a la temperatura de reacción y a continuación se procesó.

El tiempo entre la primera adición de catalizador y la adición de la solución de detención se empleó para el cálculo de la frecuencia de recambio (*turnover*) (TOF) indicada en la Tabla 2, definida como cociente de la cantidad de sustancia de los grupos NCO A que reaccionan en la oligomerización y del producto de la cantidad de sustancia en el catalizador B necesario para ello y el tiempo de reacción t (medido en segundos) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = A \cdot (B \cdot t)^{-1} [\text{mol} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}].$$

Se llevaron a cabo en parte varios ensayos a la misma temperatura de reacción, dosificándose en el, en cada caso, primer ensayo, el catalizador más lentamente y en parte también en porciones, para determinar la cantidad óptima para el ensayo siguiente. En este se dosificó rápidamente el catalizador o ya después de la adición de poco catalizador y/o después de un tiempo más corto se alcanzó la conversión objetivo, lo que lleva a valores de TOF más altos.

El procesamiento tuvo lugar mediante destilación a vacío en un evaporador de capa fina, de tipo evaporador de recorrido corto (KVV), con evaporador previo conectado aguas arriba (VV) (datos de destilación: presión: 0,08 +/0,04 mbar, temperatura de VV: 120 °C, temperatura de HV: 140 °C), separándose monómero sin reaccionar como destilado y la resina de poliisocianato pobre en monómero como producto de cola (recorrido inicial). La resina de poliisocianato se separó y el destilado se cargó en un segundo aparato agotador rectificado plano, que tenía una estructura idéntica al primero, se recogió y se cargó con HDI recién desgasificado hasta la cantidad de partida (1000 g). A continuación se catalizó de nuevo y se procedió tal como se describe al principio. Este modo de proceder se repitió varias veces con la variación de la temperatura de reacción (ensayos A, B, C...). Los resultados se desprenden de la Tabla 2.

Por último, se determinó la composición de destilado por cromatografía de gases. En ningún caso pudieron detectarse productos de descomposición del catión de catalizador (límite de detección aproximadamente 2 ppm).

Tabla 2: Soluciones de detención: 1: Dibutylfosfato, 2: Ácido toluenosulfónico, al 40 % en 2-PrOH, 3: Ácido dodecylbencenosulfónico, al 70 % en 2-PrOH

N.º de Ejemplo		Solución de catalizador [g]	Temperatura de reacción de hasta [°C]		Agente de parada	TOF
2a-	A	1a, [8,2]	60	69	1	1,1
2a-	B	1a, [6,2]	60	63	1	2,5
2a-	C	1a, [7,0]	80	82	1	1,5
2a-	D	1a, [7,2]	80	81	1	2,4
2a-	E	1a, [6,4]	100	102	1	1,6
2a-	F	1a, [6,1]	100	101	1	2,8
2 b-	A	1e, [0,25]	60	60	3	0,3
2 b-	B	1e, [0,19]	60	60	3	0,5
2 b-	C	1e, [0,22]	80	81	3	0,8
2 b-	D	1e, [0,24]	80	82	3	1,1
2 b-	E	1e, [0,24]	100	104	3	1,8

(continuación)

N.º de Ejemplo		Solución de catalizador [g]	Temperatura de reacción de hasta [°C]		Agente de parada	TOF
2 b-	F	1e, [0,25]	100	100	3	2,1
2 b-	G	1e, [0,27]	120	130	3	3,7
2 b-	H	1e, [0,28]	120	121	3	4,2
2 b-	I	1e, [0,40]	140	154	3	2,4
2 b-	J	1e, [0,33]	140	154	3	3,2
2c-	A	1c, [2,2]	60	63	1	0,3
2c-	B	1c, [2,0]	60	61	1	0,3
2c-	C	1c, [1,6]	80	82	1	0,4
2c-	D	1c, [1,4]	80	81	1	0,7
2c-	E	1c, [1,5]	100	103	1	3,5
2c-	F	1c, [1,6]	100	103	1	3,9
2d-	A	1d, [1,9]	60	63	1	0,3
2d-	B	1d, [1,7]	60	62	1	0,6
2d-	C	1d, [1,2]	80	82	1	0,8
2d-	D	1d, [1,1]	80	81	1	0,9
2d-	E	1d, [1,0]	100	101	1	2,5
2d-	F	1d, [0,9]	100	102	1	3,3
2e-	A	2, [0,41]	60	64	2	0,9
2e-	B	2, [0,39]	60	62	2	1,2
2e-	C	2, [0,34]	80	85	2	1,4
2e-	D	2, [0,32]	80	81	2	1,8
2e-	E	2, [0,28]	100	103	2	2,1
2e-	F	2, [0,26]	100	102	2	2,9
2f-	A	3, [0,48]	60	64	2	1,0
2f-	B	3, [0,46]	60	64	2	1,2
2f-	C	3, [0,42]	80	81	2	1,4
2f-	D	3, [0,42]	80	82	2	1,8
2f-	E	3, [0,40]	100	102	2	2,1
2f-	F	3, [0,39]	100	102	2	2,5
2 g-	A	4, [2,1]	60	65	2	1,3
2 g-	B	4, [2,0]	60	63	2	2,9
2 g-	C	4, [1,72]	80	88	2	2,9
2 g-	D	4, [1,68]	80	85	2	3,8

(continuación)

N.º de Ejemplo		Solución de catalizador [g]	Temperatura de reacción de hasta [°C]		Agente de parada	TOF
2 g-	E	4, [1,52]	100	110	2	3,9
2 g-	F	4, [1,49]	100	105	2	4,2
2h-	A	5, [0,57]	60	64	3	1,1
2h-	B	5, [0,56]	60	64	3	1,3
2h-	C	5, [0,45]	80	81	3	1,8
2h-	D	5, [0,42]	80	82	3	2,0
2h-	E	5, [0,42]	100	102	3	2,2
2h-	F	5, [0,37]	100	102	3	2,5
2i-	A	6, [0,82]	60	61	3	1,0
2i-	B	6, [0,80]	60	62	3	1,0
2i-	C	6, [0,78]	80	80	3	1,5
2i-	D	6, [0,77]	80	81	3	1,6
2i-	E	6, [0,75]	100	102	3	1,8
2i-	F	6, [0,54]	100	101	3	2,0

En el caso de las resinas obtenidas se trataba sin excepción de líquidos viscosos, transparentes, de color claro sin olor a amina perceptible. En el caso del uso de estos catalizadores que contienen flúor resultaron mezclas de isocianurato e iminooxadiazindiona junto a algo de uretdiona. El porcentaje de grupos iminooxadiazindiona tiene su máximo a una temperatura de reacción alrededor de 60 °C y disminuye al aumentar la temperatura de reacción. Se forman entonces en mayor medida isocianurato y uretdiona, el porcentaje de esta última aumenta no obstante claramente con menos intensidad que en el caso de la catálisis con las sales de fosfonio cuaternario correspondientes de acuerdo con el documento EP 962 455 A1.

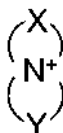
Los aniones que contienen oxígeno proporcionan productos de tipo isocianurato haciéndose reaccionar el alcohol empleado como disolvente de catalizador (en este caso 2-propanol) por completo para dar el alofanato (en particular relevante en el caso de los hidróxidos empleados debido a su alta reactividad en mayor dilución, ejemplos 2a-A a -F).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la modificación de isocianatos, en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador,

caracterizado porque

- 5 el catalizador comprende al menos una sal de amonio espirocíclica con un catión de fórmula I como catalizadores para la modificación de isocianato,



(Fórmula I),

- 10 en donde los sustituyentes N-terminales X e Y representan cadenas de alquileo C2-C20 iguales o distintas, sustituidas o no sustituidas, interrumpidas dado el caso por heteroátomos (O, N, S) así como anillos aromáticos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** X y/o Y independientemente entre sí representan cadenas de alquileo C4-C6 dado el caso sustituidas y en particular tienen estructura lineal.

- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el anión de la sal de amonio espirocíclica se selecciona de hidróxido, alcanoato, carboxilato, heterociclos con al menos un átomo de nitrógeno con carga negativa en el anillo, en particular azolato, imidazolato, triazolato o tetrazolato, fluoruro, difluoruro de hidrógeno o mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la oligomerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente y/o aditivo.

- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el isocianato orgánico monomérico se selecciona de diisocianatos alifáticos, en particular de hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isofocondiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI) o mezclas de los mismos.

- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador de fórmula I se emplea en una cantidad del 0,001 al 5 % en moles, con respecto a la suma de las cantidades de sustancia del isocianato orgánico monomérico empleado y del catalizador, preferentemente del 0,002 al 2 % en moles de catalizador.

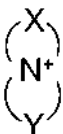
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 0 °C a + 250 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 150 °C.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la oligomerización se interrumpe después de que ha reaccionado del 5 al 80 % en peso del isocianato orgánico monomérico empleado, preferentemente del 10 al 60 % en peso.

- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la oligomerización se interrumpe desactivándose el catalizador, en particular mediante adición de un ácido o de un derivado de ácido tal como cloruro de benzoílo, de un éster ácido de ácidos que contienen fósforo o azufre, estos ácidos en sí, unión por adsorción del catalizador y posterior separación mediante filtración o combinaciones de los mismos.

- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado por que** isocianato orgánico monomérico sin reaccionar se separa de la mezcla de reacción.

11. Uso de una sal de amonio espirocíclica con un catión de fórmula I,



(Fórmula I),

en donde los sustituyentes N-terminales X e Y representan cadenas de alquileo C₂-C₂₀ iguales o distintas, sustituidas o no sustituidas, interrumpidas dado el caso por heteroátomos (O, N, S) así como anillos aromáticos, como catalizadores para la oligomerización de isocianatos orgánicos monoméricos con una funcionalidad NCO > 1.